



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 9月 1日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-265209

出 願 人

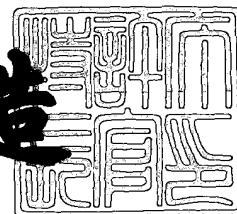
Applicant(s):

日本ペイント株式会社

2001年 9月26日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3088091

【書類名】 特許願

【整理番号】 00-00210

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D133/02

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

 【氏名】 原川 健

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

 【氏名】 村山 勝

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

 【氏名】 妹尾 親治

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県高浜市新田町 3 丁目 1 番 5 号 日本ペイント株式会社内

 【氏名】 辻 直宏

【特許出願人】

 【識別番号】 000230054

 【氏名又は名称】 日本ペイント株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100086586

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

 【識別番号】 100104813

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 信也

【選任した代理人】

【識別番号】 100108431

【弁理士】

【氏名又は名称】 村上 加奈子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003871

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複層塗膜形成方法

【特許請求の範囲】

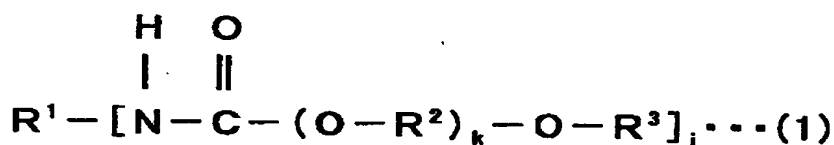
【請求項 1】 被塗装物に対して水性ベース塗料を塗装し、その上にクリアー塗料を塗装した後、加熱硬化することによって複層塗膜を形成する方法であって、前記水性ベース塗料は、

エステル部の炭素数が 1 または 2 の（メタ）アクリル酸エステルを 6 5 重量%以上含んでいる、酸価 3 ～ 5 0 の α , β -エチレン性不飽和モノマー混合物を乳化重合して得られるエマルション樹脂と、

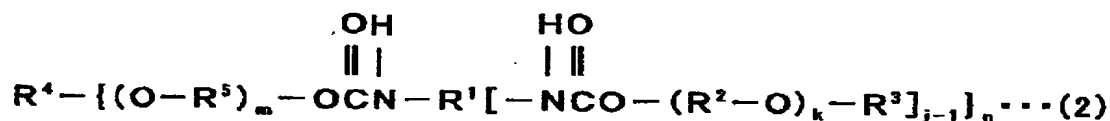
着色成分と、

一般式（1）または（2）

【化 1】



【化 2】



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、互いに同一でも異なってもよい炭化水素基を表し、 R^1 は、ウレタン結合を有していてもよい炭化水素基を表し、 R^3 は分岐鎖または 2 級の炭化水素基を表し、 n は 2 以上の数であり、 j は一般式（1）においては 1 以上、一般式（2）においては 2 以上の数であり、 k および m は 1 ～ 5 0 0 の範囲内の数である。）で表されるウレタン系化合物と含有し、前記ウレタン系化合物の含有量は、前記水性ベース塗料中の樹脂固形分に対して、固形分で 0. 0 1 ～ 2 0 重量%であることを特徴とする複層塗膜形成方法。

【請求項 2】前記着色成分は着色顔料および／または光輝材である請求項 1 に記載の複層塗膜形成方法。

【請求項 3】前記水性ベース塗料は、さらに、1 分子中に有する 1 級水酸基が平均 0. 0 2 個以上であり、数平均分子量 3 0 0 ～ 3 0 0 0 であり、水トレランス値が 2. 0 以上であるポリエーテルポリオールを含んでいる請求項 1 または 2 に記載の複層塗膜形成方法。

【請求項 4】前記水性ベース塗料の 2 5 ℃における塗装粘度が、単一円筒型回転式粘度計による 6 r p m において、5 0 0 ～ 5 0 0 0 m P a ・ s である請求項 1 ないし 3 のうちのいずれか 1 つに記載の複層塗膜形成方法。

【請求項 5】前記一般式 (1) および (2) において、 R^2 と R^5 とは、互いに同一でも異なってもよい炭素数 2 ～ 4 のアルキレン基またはフェニルエチレン基である請求項 1 ないし 4 のうちのいずれか 1 つに記載の複層塗膜形成方法。

【請求項 6】前記一般式 (1) および (2) において、 R^3 が炭素数 8 ～ 3 6 の分岐鎖または 2 級のアシル基である請求項 1 ないし 5 のうちのいずれか 1 つに記載の複層塗膜形成方法。

【請求項 7】前記ポリエーテルポリオールは、1 分子中に少なくとも 1 級水酸基を 1 つ以上有し、かつ水酸基価が 3 0 ～ 7 0 0 である請求項 3 ないし 6 のうちのいずれか 1 つに記載の複層塗膜形成方法。

【請求項 8】前記ポリエーテルポリオールが、1 分子中に少なくとも 3 個以上の水酸基を有する請求項 1 ないし 7 のうちのいずれか 1 つに記載の複層塗膜形成方法。

【請求項 9】請求項 1 ないし 8 のうちのいずれか 1 つに記載の複層塗膜形成方法により形成された複層塗膜。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車車体等に形成される複層塗膜の形成方法およびその方法により得られた複層塗膜に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、自動車用塗料は溶剤型塗料と呼ばれる、希釈溶剤として有機溶剤を用いるものであった。そのため、塗料中に多量の有機溶剤を含んでいたが、近年の環境に対する配慮から、含まれる有機溶剤を低減し、希釈溶剤として水を用いる水性塗料が開発されてきている。

このような水性塗料として、例えば、特開平 7-53913 号公報には、アミド基含有エチレン性不飽和モノマーと酸性基含有エチレン性不飽和モノマーと水酸基含有エチレン性不飽和モノマーとを含有するポリマーの少なくとも一部を中和して得られた樹脂と、カルボキシル基含有アクリル樹脂粒子の水分散体とを含有する水性塗料組成物が開示されている。

【0003】

しかしながら、これに限らず、一般的にこれまでの水性ベース塗料から得られる塗膜は、従来の溶剤型のベース塗料に比べて、平滑性が低いという問題があった。特に、着色成分として光輝材を含んでいる水性塗料から得られる塗膜は、溶剤型のベース塗料に比べて、フリップフロップ性、平滑性、目視外観等が極めて不良であるという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、平滑性や目視外観が良好であり、特に、水性ベース塗料が着色成分として光輝材を含んでいる場合、フリップフロップ性が高くなる複層塗膜形成方法を提供することを目的とする。

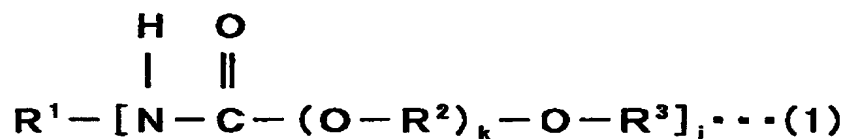
【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、被塗装物に対して水性ベース塗料を塗装し、その上にクリアー塗料を塗装した後、加熱硬化することによって複層塗膜を形成する方法であって、上記水性ベース塗料が、エステル部の炭素数が 1 または 2 の（メタ）アクリル酸エステルを 65 重量%以上含んでいる、酸価 3～50 の α ， β -エチレン性不飽和モノマー混合物を乳化重合して得られるエマルジョン樹脂と、着色成分と、一般式（1）または（2）

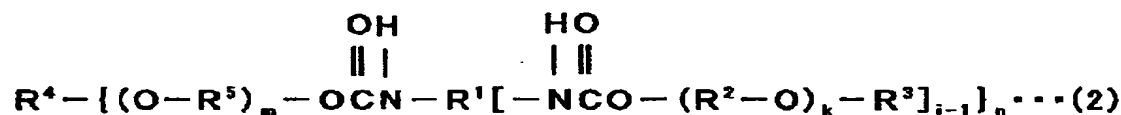
【0006】

【化3】



【0007】

【化4】



【0008】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、互いに同一でも異なってもよい炭化水素基を表し、 R^1 は、ウレタン結合を有していてもよい炭化水素基を表し、 R^3 は分岐鎖または2級の炭化水素基を表し、 n は2以上の数であり、 j は一般式(1)においては1以上、一般式(2)においては2以上の数であり、 k および m は1～500の範囲内の数である。)で表されるウレタン系化合物と、を含有し、上記ウレタン系化合物の含有量は、上記水性ベース塗料中の樹脂固形分に対して、固形分で0.01～20重量%であることを特徴とする複層塗膜形成方法である。ここで、着色成分が着色顔料および／または光輝材であってもよい。さらに、1分子中に有する1級水酸基が平均0.02個以上であり、数平均分子量300～3000であり、水トレランス値が2.0以上であるポリエーテルポリオールを含んでもよい。

【0009】

さらに、水性ベース塗料の25℃における塗装粘度が、単一円筒型回転式粘度計による6rpmにおいて、500～5000mPa・sであることが好ましい。また、一般式(1)および(2)において、 R^2 および R^5 が互いに同一でも異なってもよい炭素数2～4のアルキレン基またはフェニルエチレン基であること

が好ましく、また、 R^3 が炭素数 8 ～ 3 6 の分岐鎖または 2 級のアシル基であることが好ましい。

【 0 0 1 0 】

さらに、ポリエーテルポリオールが、1 分子中に少なくとも 1 級水酸基を 1 つ以上有し、かつ水酸基価が 3 0 ～ 7 0 0 であることが好ましく、1 分子中に少なくとも 3 個以上の水酸基を有することがさらに好ましい。

また、本発明は、上記の方法により形成された複層塗膜である。

【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】

本発明の複層塗膜形成方法は、被塗装物に対して水性ベース塗料を塗装し、その上にクリアー塗料を塗装した後、加熱硬化することによって複層塗膜を形成する方法であって、上記水性ベース塗料が、

(b) エステル部の炭素数が 1 または 2 の (メタ) アクリル酸エステルを 6 5 重量%以上含んでいる、酸価 3 ～ 5 0 の α , β -エチレン性不飽和モノマー混合物を乳化重合して得られるエマルジョン樹脂と、

(c) 着色成分、および、

(d) 一般式 (1) または (2)

で表される化合物を含有することを特徴とするものである。

【 0 0 1 2 】

水性ベース塗料

本発明の複層塗膜形成方法に用いられる水性ベース塗料に含まれるエマルジョン樹脂は、エステル部の炭素数が 1 または 2 の (メタ) アクリル酸エステルを 6 5 重量%以上含んでいる、酸価 3 ～ 5 0 の α , β -エチレン性不飽和モノマー混合物を乳化重合して得られるものである。

【 0 0 1 3 】

上記 α , β -エチレン性不飽和モノマー混合物に含まれる、エステル部の炭素数が 1 または 2 の (メタ) アクリル酸エステルの量が 6 5 重量%未満である場合、得られる複層塗膜の外観が低下する。上記エステル部の炭素数が 1 または 2 の (メタ) アクリル酸エステルとしては、具体的には、(メタ) アクリル酸メチル、

(メタ) アクリル酸エチルが挙げられる。なお、(メタ) アクリル酸エステルとはアクリル酸エステルとメタアクリル酸エステルとの両方を意味するものである。

【0014】

また、上記 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物の酸価は3～50であり、好ましくは7～40である。酸価が3未満である場合、塗装作業性が不充分であり、50を超える場合、得られる複層塗膜の耐水性が低下する。

【0015】

このような α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物は、酸基を有する α 、 β -エチレン性不飽和モノマーを含んでいる。上記酸基を有する α 、 β -エチレン性不飽和モノマーとして、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸二量体、クロトン酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、 ω -カルボキシーポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート、イソクロトン酸、 α -ハイドロ ω -[(1-オキソ-2-プロペニル)オキシ]ポリ[オキシ(1-オキソ-1,6-ヘキサンジイル)]、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、3-ビニルサリチル酸、3-ビニルアセチルサリチル酸等を挙げることができる。

【0016】

これら酸基を有する α 、 β -エチレン性不飽和モノマーは、上述したエステル部の炭素数が1または2の(メタ)アクリル酸エステルであってもよい。これらの中で好ましいものは、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸二量体である。

【0017】

また、上記 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物は、水酸基を有することができる。上記水酸基価としては、10～150であり、好ましくは20～100である。上記水酸基価が10未満である場合、十分な硬化性が得られず、150を超える場合、得られる複層塗膜の耐水性が低下する。このような α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物は、水酸基を有する α 、 β -エチレン性不飽和モノマーを含んでいる。上記水酸基を有する α 、 β -エチレン性不飽和モノマーとし

ては、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブ
ロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル、アリルアルコール、メタクリル
アルコール、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルと ϵ -カプロラクトンとの付
加物を挙げることができる。これら水酸基を有する α , β -エチレン性不飽和モ
ノマーは、上述したエステル部の炭素数が1または2の(メタ)アクリル酸エス
テルであってもよい。これらの中で好ましいものは、(メタ)アクリル酸ヒドロ
キシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸ヒドロ
キシエチルと ϵ -カプロラクトンとの付加物である。このような α , β -エチレ
ン性不飽和モノマー混合物から得られるエマルション樹脂を含んだ水性ベース塗
料は、さらに後述の硬化剤を含むことによって、高い硬化性を得ることができる

。

【0018】

さらに、上記 α , β -エチレン性不飽和モノマー混合物は、その他の α , β -エ
チレン性不飽和モノマー、例えば、エステル部の炭素数3以上の(メタ)アクリ
ル酸エステル(例えば(メタ)アクリル酸 n -ブチル、(メタ)アクリル酸イソ
ブチル、(メタ)アクリル酸 t -ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシ
ル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸イソボル
ニル、メタクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸 t -ブチルシクロヘキ
シル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタジエニル、(メタ)アクリル酸ジヒド
ロジシクロペンタジエニル等)、重合性アミド化合物(例えば、(メタ)アクリ
ルアミド、 N -メチロール(メタ)アクリルアミド、 N , N -ジメチル(メタ)
アクリルアミド、 N , N -ジブチル(メタ)アクリルアミド、 N , N -ジオクチ
ル(メタ)アクリルアミド、 N -モノブチル(メタ)アクリルアミド、 N -モノ
オクチル(メタ)アクリルアミド 2, 4-ジヒドロキシ-4'-ビニルベンゾ
フェノン、 N -(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、 N -(2-ヒドロキシ
エチル)メタクリルアミド等)、重合性芳香族化合物(例えば、スチレン、 α -
メチルスチレン、ビニルケトン、 t -ブチルスチレン、パラクロロスチレン及
びビニルナフタレン等)、重合性ニトリル(例えば、アクリロニトリル、メタク
リロニトリル等)、 α -オレフィン(例えば、エチレン、プロピレン等)、ビニ

ルエステル（例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等）、ジエン（例えば、ブタジエン、イソプレン等）、重合性芳香族化合物、重合性ニトリル、 α -オレフィン、ビニルエステル、及びジエンを含むことができる。

【0019】

これらは目的により選択することができるが、親水性を容易に付与する場合には（メタ）アクリルアミドを用いることが好ましい。

なお、これらのエステル部の炭素数が1または2の（メタ）アクリル酸エステル以外の α 、 β -エチレン性不飽和モノマーは、上記 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物中の含有量が35重量%未満に設定する必要がある。

また、上記エマルション樹脂のガラス転移温度（ T_g ）は、得られる複層塗膜の物性の観点から、 $-20 \sim 80^\circ\text{C}$ であることが好ましい。

【0020】

なお、上記酸価、水酸基価および T_g は、上記エマルション樹脂を実測して求めることもできるが、上記 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物の配合量から計算によって求めることもできる。

本発明の水性ベース塗料に含まれるエマルション樹脂は、上記 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物を乳化重合して得られるものである。ここで行われる乳化重合は、通常よく知られている方法を用いて行うことができる。具体的には、水、または必要に応じてアルコールなどのような有機溶剤を含む水性媒体中に乳化剤を溶解させ、加熱攪拌下、上記 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物および重合開始剤を滴下することにより行うことができる。乳化剤と水とを用いて予め乳化した α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物を同様に滴下してもよい。

【0021】

上記重合開始剤としては、アゾ系の油性化合物（例えば、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）および2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）など）、および水性化合物（例えば、アニオン系の4, 4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）およびカチオン系の2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン））；並びにレドックス系の

油性過酸化物（例えば、ベンゾイルパーオキサイド、パラクロロベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイドおよびｔ－ブチルパーベンゾエートなど）、および水性過酸化物（例えば、過硫酸カリおよび過酸化アンモニウムなど）等が好ましい。

【 0 0 2 2 】

上記乳化剤としては、当業者によってよく使用されているものを挙げる事ができるが、特に、反応性乳化剤、例えば、アントックス（Antox）MS-60（日本乳化剤社製）、エレミノールJS-2（三洋化成工業社製）、アデカリアソープNE-20（旭電化社製）およびアクアロンHS-10（第一工業製薬社製）等が好ましい。

【 0 0 2 3 】

また、分子量を調節するために、ラウリルメルカプタンのようなメルカプタンおよび α -メチルスチレンダイマーなどのような連鎖移動剤を必要に応じて用いてもよい。

【 0 0 2 4 】

反応温度は重合開始剤により決定され、例えば、アゾ系開始剤では60～90℃であり、レドックス系では30～70℃で行うことが好ましい。一般に、反応時間は1～8時間である。上記 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物の総量に対する重合開始剤の量は、一般に0.1～5重量%であり、0.2～2重量%であることが好ましい。

【 0 0 2 5 】

上記乳化重合は2段階で行うことができる。すなわち、まず上記 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物のうちの一部（以下、 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物1と表す）を乳化重合し、ここに上記 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物の残り（以下、 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物2と表す）をさらに加えて乳化重合を行うものである。上記 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物1と上記 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物2との配合組成は同一であっても異なってもよい。

【 0 0 2 6 】

高外観な複層塗膜を形成するために、 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物 1 はアミド基を有する α 、 β -エチレン性不飽和モノマーを含有していることが好ましく、この時、 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物 2 は、アミド基を有する α 、 β -エチレン性不飽和モノマーを含有していないことがさらに好ましい。尚、 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物 1 および α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物 2 を一緒にしたものが、上記 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物であるため、先に示した上記 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物の要件は、 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物 1 および α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物 2 を一緒にしたものが満たすことになる。

【0027】

このようにして得られる上記エマルション樹脂の平均粒子径は 0.01~1.0 μm の範囲であることが好ましい。上記平均粒子径が 0.01 μm 未満である場合、塗装作業性の向上が小さく、1.0 μm を超える場合、得られる複層塗膜の外観が悪化する恐れがある。この平均粒子径の調節は、例えば、モノマー組成や乳化重合条件を調整することにより可能である。

【0028】

上記エマルション樹脂は、必要に応じて塩基で中和することにより、pH 5~10 で用いることができる。これは、この pH 領域における安定性が高いからである。この中和は、乳化重合の前または後に、ジメチルエタノールアミンやトリエチルアミンのような 3 級アミンを系に添加することにより行うことが好ましい。

【0029】

上記水性ベース塗料中の上記エマルション樹脂の含有量としては、塗料樹脂固形分中において 5~95 重量%であることが好ましく、10~85 重量%であることがより好ましく、20~70 重量%であることがさらに好ましい。上記含有量が 5 重量%未満である場合、塗装作業性および得られる複層塗膜の外観が低下する恐れがあり、95 重量%を超える場合、得られる複層塗膜の外観が低下する恐れがある。

【0030】

本発明の複層塗膜形成方法において用いられる水性ベース塗料に含まれる着色成

分としては、着色顔料および光輝材を挙げることができる。上記着色顔料としては、例えば有機系のアゾキレート系顔料、不溶性アゾ系顔料、縮合アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、インジゴ顔料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、ジオキサン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、金属錯体顔料等が挙げられ、無機系では黄鉛、黄色酸化鉄、ベンガラ、カーボンプラック、二酸化チタン等を挙げることができる。また、上記光輝材としては、形状は特に限定されず、また着色されていてもよいが、例えば、平均粒径（D50）が2～50 μm であり、かつ厚さが0.1～5 μm である鱗片状ものが好ましい。また、平均粒径が10～35 μm の範囲のものが光輝感に優れていてさらに好ましい。具体的には、アルミニウム、銅、亜鉛、鉄、ニッケル、スズ、酸化アルミニウム等の金属または合金等の無着色あるいは着色された金属製光輝材およびその混合物が挙げられる。この他に干渉マイカ顔料、ホワイトマイカ顔料、グラファイト顔料などもこの中に含まれるものとする。

【0031】

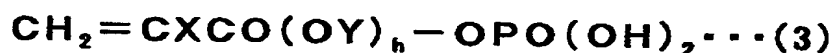
上記水性ベース塗料に含まれる固形分中の顔料濃度（PWC）としては、0.1～50重量%であることが好ましく、0.5～40重量%であることがより好ましく、1.0～30重量%であることがさらに好ましい。上記顔料濃度が0.1重量%未満である場合、顔料による着色効果が得られない恐れがあり、50重量%を超える場合、得られる複層塗膜の外観が低下する恐れがある。また、着色成分として光輝材が含まれる場合、その顔料濃度（PWC）としては、一般的に18.0重量%以下であることが好ましく、0.01～15.0重量%であることがより好ましく、0.01～13.0重量%であることがさらに好ましい。

【0032】

また、光輝材として鱗片状のものを含有する場合は、さらに、リン酸基含有アクリル樹脂を含有することが好ましい。このリン酸基含有アクリル樹脂は、下記の一般式（3）で表されるモノマーとその他のエチレン性モノマーとを共重合して得られるアクリル樹脂である。

【0033】

【化 5】



【0 0 3 4】

(式中、Xは水素原子又はメチル基、Yは炭素数2～4のアルキレン基、hは3～30の整数を表す。)

上記リン酸基含有アクリル樹脂は、上記鱗片状光輝材を良好に分散するために使用される。上記リン酸基含有アクリル樹脂は、数平均分子量1000～50000であることが好ましい。上記数平均分子量が1000未満である場合、鱗片状光輝材の分散を充分に行うことができない場合があり、数平均分子量が50000を超える場合、得られる複層塗膜の外観が悪化する恐れがある。

【0 0 3 5】

また、上記リン酸基含有アクリル樹脂は、固形分酸価が15～200であることが好ましく、さらに、その酸価のうちリン酸基による酸価が10～150であることが好ましい。酸価が15未満である場合、鱗片状光輝材の分散を充分に行うことができない恐れがあり、また、酸価が200を超える場合、水性ベース塗料の貯蔵安定性が低下する恐れがある。

【0 0 3 6】

さらに、上記リン酸基含有アクリル樹脂は、硬化性確保のための水酸基価を有していてもよく、その値は20～200であることが好ましい。

上記水性ベース塗料に上記リン酸基含有アクリル樹脂が含まれる場合、その含有量としては、塗料樹脂固形分100重量部に対して0.01～5重量部であることが好ましく、0.1～4重量部であることがより好ましく、0.2～3重量部であることがさらに好ましい。上記含有量が0.01重量部未満である場合、塗膜の耐水性が低下する恐れがあり、5重量部を超える場合、塗料の貯蔵安定性が低下する恐れがある。

【0 0 3 7】

上記一般式(3)で表されるモノマーの具体例としては、例えば、アシッドホスホオキシヘキサ(オキシプロピレン)モノメタクリレート、アシッドホスホオキ

シドデカ（オキシプロピレン）モノメタクリレート等が挙げられる。

【0038】

上記その他のエチレン性モノマーは、上記一般式（3）で表されるモノマーと共重合し得るエチレン性モノマーであり、複数種のモノマー混合物であってよい。また、得られた共重合体、すなわちアクリル樹脂が硬化剤により硬化し得るためのものである。具体的には、カルボキシル基、スルホン酸基等の酸性基または水酸基を有するモノマーを挙げることができる。

【0039】

本発明の複層塗膜形成方法において用いられる水性ベース塗料は、着色成分として金属製の光輝材を含んでいる場合、光輝材に対する腐食防止剤として、あるいは光輝材のぬれ性を良くし、得られる複層塗膜の物性を向上するために、アルキル基を有することが好ましい。上記アルキル基の炭素数としては8～18であることが好ましく、10～14であることがさらに好ましい。上記炭素数が8未満である場合、ぬれ性が低下して密着性が低下し、18を超える場合、塗料中で化合物の結晶が析出し、不具合が生じる恐れがある。

【0040】

また、上記化合物のHLBは、3～12であることが好ましく、4～8であることがさらに好ましい。上記HLBが上記範囲外である場合、ぬれ性の低下が起こる恐れがある。なお、HLBは、重量分率に基づくグリフィン式： $HLB = 20 \times (MH/M)$ 【式中、MHは親水基部分の分子量、Mは活性剤の分子量を意味する】から求めることができる。また、親水基部分の分子量はリン酸エステル、スルホン酸、カルボン酸の分子量を用いて求めることができる。

【0041】

このような化合物として、具体的には、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、モノーまたはジ-ジイソデシルアシッドホスフェート、モノーまたはジトリデシルアシッドホスフェート、モノーまたはジ-ラウリルアシッドホスフェート、モノーまたはジ-ノニルフェニルアシッドホスフェート等が挙げられる。

【0042】

上記水性ベース塗料が上記化合物を含む場合、その含有量は、塗料樹脂固形分に

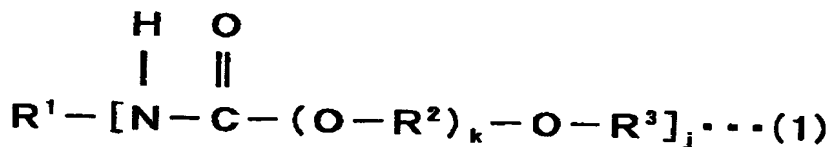
対して 0.1 ~ 5 重量%であることが好ましく、0.2 ~ 2 重量%であることがさらに好ましい。上記含有量が 0.1 重量%未満である場合、密着性が低下し、5 重量%を超える場合、耐水性が低下する恐れがある。

【0043】

本発明の複層塗膜形成方法において用いられる水性ベース塗料に含まれるウレタン系化合物は一般式 (1) または (2)

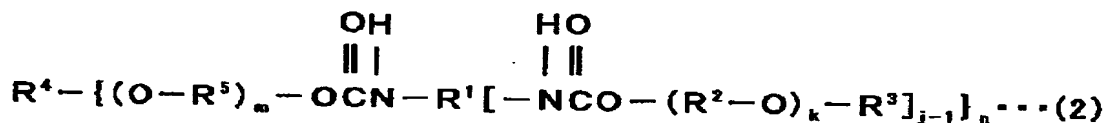
【0044】

【化6】



【0045】

【化7】



【0046】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は、互いに同一でも異なってもよい炭化水素基を表し、 R^1 は、ウレタン結合を有していてもよい炭化水素基を表し、 R^3 は分岐鎖または 2 級の炭化水素基を表し、 n は 2 以上の数であり、 j は一般式 (1) において 1 以上、一般式 (2) において 2 以上の数であり、 k および m は 1 ~ 500 の範囲内の数である。) で表されるものである。

【0047】

上記一般式 (1) で表されるウレタン系化合物は、例えば、 $\text{R}^1 - (\text{NCO})_j$ で表される 1 種または 2 種以上のモノまたはポリイソシアネートと、 $\text{HO} - (\text{R}^2 - \text{O})_k - \text{R}^3$ で表される 1 種または 2 種以上のポリエーテルモノアルコールとを原料として反応させることによって得ることができる。この場合、式中の R

$1 \sim R^3$ は、上記 $R^1 - (NCO)_j$ および $HO - (R^2 - O)_k - R^3$ によって決定される。

【0048】

上記 $R^1 - (NCO)_j$ で表されるモノまたはポリイソシアネートは1分子中に1個以上のイソシアネート基を有するものであれば特に限定されず、例えば、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、ブチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、ヘキシルイソシアネート、オクチルイソシアネート、ラウリルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート等の脂肪族モノイソシアネート、フェニルイソシアネート、トリレンイソシアネート等の芳香族モノイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート等の脂環族モノイソシアネートの他、メチレンジイソシアネート、ジメチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジプロピルエーテルジイソシアネート、2,2-ジメチルペンタンジイソシアネート、3-メトキシヘキサンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルペンタンジイソシアネート、ノナメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、3-ブトキシヘキサンジイソシアネート、1,4-ブチレングリコールジプロピルエーテルジイソシアネート、チオジヘキシルジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、パラキシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、メタフェニレンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ジメチルベンゼンジイソシアネート、エチルベンゼンジイソシアネート、イソプロピルベンゼンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、1,4-ナフタレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、2,6-ナフタレンジイソシアネート、2,7-ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート、3,3'-ジメチルビフェニルジイソシアネート、3,3'-ジメトキシビフェニルジイソシアネート等のビフェニルジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、2

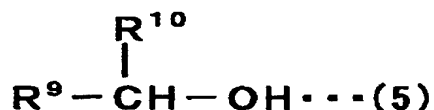
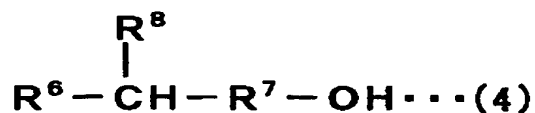
, 2'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルジメチルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、2, 5, 2', 5'-テトラメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、シクロヘキシルビス(4-イソシアントフェニル)メタン、3, 3'-ジメトキシジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジメトキシジフェニルメタン-3, 3'-ジイソシアネート、4, 4'-ジエトキシジフェニルメタン-3, 3'-ジイソシアネート、2, 2'-ジメチル-5, 5'-ジメトキシジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジクロロジフェニルジメチルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ベンゾフェノン-3, 3'-ジイソシアネート等のフェニルメタンのジイソシアネート、1-メチルベンゼン-2, 4, 6-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリメチルベンゼン-2, 4, 6-トリイソシアネート、1, 3, 7-ナフタレントリイソシアネート、ビフェニル-2, 4, 4'-トリイソシアネート、ジフェニルメタン-2, 4, 4'-トリイソシアネート、3-メチルジフェニルメタン-4, 6, 4'-トリイソシアネート、トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェート等のトリイソシアネート、テトライソシアネート等を挙げることができる。

【0049】

上記 $\text{HO}-(\text{R}^2-\text{O})_k-\text{R}^3$ で表されるポリエーテルモノアルコールは、分岐鎖または2級の1価アルコールのポリエーテルであれば特に限定されない。このような化合物は、分岐鎖または2級の1価アルコールにアルキレンオキサイドまたはスチレンオキサイド等を付加重合することによって得ることができる。ここでいう分岐鎖または2級の1価アルコールとは一般式(4)または(5)

【0050】

【化 8】



【0051】

(式中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^{10}$ は炭化水素基であり、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキルアリール基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基等である) で表されるものである。従って R^2 は上記一般式 (4) または (5) において水酸基を除いた基である。得られる塗膜の耐水性の観点から、 R^3 はアルキル基であることが好ましく、また、炭素数の合計が 8～36 であることが好ましく、12～24 であることがさらに好ましい。

【0052】

また、付加させるアルキレンオキサイドやスチレンオキサイド等は単独重合、2種類以上のランダム重合またはブロック重合によって得られるものであってもよい。重合度 k は、得られる複層塗膜の外観の観点から、1～500 であることが好ましく、10～200 であることがさらに好ましい。また、 R^2 に占めるエチレン基の割合は、得られる複層塗膜の外観の観点から、 R^2 全体の 50～100 重量%であることが好ましく、65～100 重量%であることがさらに好ましい。

【0053】

上記一般式 (1) で表されるウレタン系化合物を得る方法としては、例えば、 $\text{R}^1 - (\text{NCO})_j$ で表されるモノまたはポリイソシアネートと、 $\text{HO} - (\text{R}^2 - \text{O})_k - \text{R}^3$ で表されるポリエーテルモノアルコールとを、各化合物からの水酸基価とイソシアネート価との比が 1.05/1～1.4/1 となるように配合し、通常のポリエーテルとイソシアネートとの反応と同様に、例えば、80～90

℃で1～3時間加熱して反応させる方法を挙げることができる。

【0054】

上記一般式(2)で表されるウレタン系化合物は、例えば、上記一般式(1)を得るための原料である $R^1-(NCO)_j$ で表されるモノまたはポリイソシアネートのうちのjが2以上であるポリイソシアネートと、 $HO-(R^2-O)_k-R^3$ で表されるポリエーテルモノアルコールと、さらに、 $R^4-[(O-R^5)_m-OH]_n$ で表される1種または2種以上のポリエーテルポリオールとを原料として反応させることによって得ることができる。この場合、式中の $R^1 \sim R^5$ は上記 $R^4-[(O-R^5)_m-OH]_n$ 、 $R^1-(NCO)_j$ 、 $HO-(R^2-O)_k-R^3$ によって決定される。

【0055】

上記 $R^1-(NCO)_j$ で表されるモノまたはポリイソシアネートのうちのjが2以上であるポリイソシアネートは、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するものであり、具体的には、上記一般式(1)のところで述べた $R^1-(NCO)_j$ (式中jは2以上である)で表されるポリイソシアネートを挙げることができる。

【0056】

また、上記 $HO-(R^2-O)_k-R^3$ で表されるポリエーテルモノアルコールは、分岐鎖または2級の1価アルコールのポリエーテルであれば特に限定されず、具体的には、上記一般式(1)のところで述べたものを挙げることができる。上記 $R^4-[(O-R^5)_m-OH]_n$ で表されるポリエーテルポリオールとしては、後述するポリエーテルポリオールで述べたものを挙げることができる。ここで、付加させるアルキレンオキサイドやスチレンオキサイド等によって R^5 が決定されるが、工業的入手が容易である点から、炭素数が2～4のアルキレンオキサイドまたはスチレンオキサイドであることが好ましい。付加させるアルキレンオキサイドやスチレンオキサイド等は単独重合、2種類以上の重合またはブロック重合されたものであってもよい。また重合度mは1～500であることが好ましく、1～200であることがより好ましく、10～200であることがさらに好ましい。また、 R^5 に占めるエチレン基の割合は、得られる複層塗膜の外観の

観点から、 R^5 全体の50～100重量%であることが好ましく、65～100重量%であることがさらに好ましい。このようなポリエーテルポリオール分子量としては、500～50000であることが好ましく、1000～20000であることがさらに好ましい。

【0057】

上記一般式(2)で表されるウレタン系化合物を得る方法としては、例えば、上記 $R^1 - (NCO)_j$ で表される1種または2種以上のポリイソシアネートと $HO - (R^2 - O)_k - R^3$ で表される1種または2種以上のポリエーテルモノアルコールと、 $R^4 - [(O - R^5)_m - OH]_n$ で表される1種または2種以上のポリエーテルポリオールとを、各化合物からの水酸基価とイソシアネート価との比が1.05/1～1.4/1となるように配合し、通常のポリエーテルとイソシアネートとの反応と同様に、例えば、80～90℃で1～3時間加熱して反応させる方法を挙げることができる。

【0058】

上記水性ベース塗料中における上記一般式(1)または(2)で表されるウレタン系化合物の含有量は、塗料樹脂固形分中に対して0.01～20重量%であり、0.1～10重量%であることが好ましい。上記含有量が0.01重量%未満である場合、得られる複層塗膜の外観の向上や、水性ベース塗料が着色成分として光輝材を含む際に、得られる複層塗膜のフリップフロップ性の向上が不十分であったり、また、20重量%を超える場合、得られる複層塗膜の耐水性が低下する恐れがある。

【0059】

本発明の複層塗膜形成方法において用いられる水性ベース塗料は、さらに、ポリエーテルポリオールを含むことができる。このようなポリエーテルポリオールとして具体的には、1分子中に有する1級水酸基が平均0.02個以上であるものが好ましく、0.04個以上であることがより好ましく、1個以上であることがさらに好ましい。上記1級水酸基が0.02個未満である場合、得られる複層塗膜の耐水性および耐チップング性が低下する。また、上記ポリエーテルポリオールはこの1級水酸基の他、2級および3級水酸基を有していてもよく、得られる

複層塗膜の耐水性、耐チップング性の観点から、これらを含めた1分子中の全水酸基の個数は3個以上であることが好ましい。また、上記ポリエーテルポリオールの水酸基価としては、30～700であることが好ましく、50～500であることが好ましい。上記水酸基価が30未満である場合、得られる複層塗膜の硬化性が低下して、耐水性および耐チップング性が低下する恐れがあり、700を超える場合、塗料の貯蔵安定性および得られる複層塗膜の耐水性が低下する恐れがある。

【0060】

また、上記ポリエーテルポリオールの数平均分子量は、300～3000であることが好ましく、400～2000であることがさらに好ましい。上記数平均分子量が300未満である場合、得られる複層塗膜の耐水性が低下する恐れがあり、3000を超える場合、得られる複層塗膜の硬化性および耐チップング性が低下する恐れがある。なお、上記数平均分子量は、ポリスチレンを標準とするGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）にて決定することができる。

【0061】

さらに、上記ポリエーテルポリオールの水トレランス値は2.0以上であることが好ましく、3.0以上であることがさらに好ましい。上記水トレランス値が2.0未満である場合、塗料の安定性が低下し得られる複層塗膜の外観が低下する恐れがある。なお、上記水トレランス値とは、親水性の度合を評価するためのものであり、その値が高いほど親水性が高いことを意味する。上記水トレランス値の測定方法は、25℃の条件下で、100mlビーカー内に上記ポリエーテルポリオール0.5gをアセトン10mlに混合して分散させ、この混合物にビュレットを用い、イオン交換水を徐々に加え、この混合物が白濁を生じるまでに要するイオン交換水の量（ml）を測定する。このイオン交換水の量（ml）を水トレランス値とする。

【0062】

この方法では、例えば、ポリエーテルポリオールが疎水性である場合、最初はポリエーテルポリオールとアセトンとが良相溶状態であったものが、少量のイオン交換水の添加により、不相溶状態となり、測定系に白濁を生じる。逆に、ポリエ

ーテルポリオールが親水性である場合、ポリエーテルポリオールの親水性が高いものほど白濁を生じるまでに多くのイオン交換水を要する。従って、この方法によりポリエーテルポリオールの親水性／疎水性の度合を測定することができる。

【 0 0 6 3 】

本発明の複層塗膜形成方法に用いられる水性ベース塗料が上記ポリエーテルポリオールを含む場合、その含有量は、塗料樹脂固形分中において 1 ～ 4 0 重量%であることが好ましく、 3 ～ 3 0 重量%であることがさらに好ましい。上記含有量が 1 重量%未満である場合、得られる複層塗膜の外観が低下し、 4 0 重量%を超える場合、得られる複層塗膜の耐水性、耐チップング性が低下する恐れがある。

【 0 0 6 4 】

このようなポリエーテルポリオールとしては、具体的には、多価アルコール、多価フェノール、多価カルボン酸類などの活性水素含有化合物にアルキレンオキサイドが付加した化合物が挙げられる。活性水素原子含有化合物としては、例えば、水、多価アルコール類（エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、1，4－ブタンジオール、1，6－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1，4－ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、シクロヘキシレングリコール等の 2 価のアルコール、グリセリン、トリオキシイソブタン、1，2，3－ブタントリオール、1，2，3－ペンタントリオール、2－メチル－1，2，3－プロパントリオール、2－メチル－2，3，4－ブタントリオール、2－エチル－1，2，3－ブタントリオール、2，3，4－ペンタントリオール、2，3，4－ヘキサントリオール、4－プロピル－3，4，5－ヘブタントリオール、2，4－ジメチル－2，3，4－ペンタントリオール、ペンタメチルグリセリン、ペンタグリセリン、1，2，4－ブタントリオール、1，2，4－ペンタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の 3 価アルコール、ペンタエリスリトール、1，2，3，4－ペンタンテトロール、2，3，4，5－ヘキサンテトロール、1，2，4，5－ペンタンテトロール、1，3，4，5－ヘキサンテトロール、ジグリセリン、ソルビタン等の 4 価アルコール、アドニトール、アラビトール、キシリトール、トリグリセリン等の 5 価アルコール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、

マンニトール、イジトール、イノシトール、ダルシトール、タロース、アロース等の6価アルコール、蔗糖等の8価アルコール、ポリグリセリン等)；多価フェノール類〔多価フェノール(ピロガロール、ヒドロキノン、フロログルシン等)、ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールスルフォン等)〕；ポリカルボン酸〔脂肪族ポリカルボン酸(コハク酸、アジピン酸等)、芳香族ポリカルボン酸(フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸等)〕等；及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【 0 0 6 5 】

特に1分子中に有する全水酸基が3個以上であるポリエーテルポリオールを形成するのに用いられる3価以上のアルコールとして好ましいものは、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビタン、ソルビトール等である。

【 0 0 6 6 】

上記ポリエーテルポリオールは、通常アルカリ触媒の存在下、前記活性水素含有化合物にアルキレンオキサイドを、常法により常圧又は加圧下、60～160℃の温度で付加反応を行うことにより得られる。上記アルキレンオキサイドとしては、具体的には、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドが挙げられ、これらは2種以上を併用することができる。2種以上を併用する場合の付加形式はブロックもしくはランダムのもいづれでもよい。

【 0 0 6 7 】

このようなポリエーテルポリオールで、市販されているものとしては、例えば、プライムボールPX-1000、サンニックスSP-750、PP-400(上記いずれも三洋化成工業社製)、PTMG-650(三菱化学社製)等を挙げる事ができる。

【 0 0 6 8 】

さらに、上記ポリエーテルポリオールは顔料分散性を向上させるために特開昭59-138269号公報で示されるように、後述するアミノ樹脂やヒドロキシエチルエチレンイミン(例えば、相互薬工の「HEA」)、2-ヒドロキシプロピ

ルー 2 - アジリジニルエチルカルボキシレート（例えば相互薬工「HPAC」）などの塩基性物質を変性剤として変性することができる。上記変性剤の量は上記ポリエーテルポリオールに対し 1 ～ 1 0 重量%であることが好ましい。上記変性剤の量が 1 重量%未満である場合、十分な変性効果が得られず、1 0 重量%を超える場合、変性後のポリエーテルポリオールの安定性が悪くなる恐れがある。

【 0 0 6 9 】

本発明の塗膜形成方法に用いられる水性ベース塗料には、上記成分の他に、必要によりその他の塗膜形成性樹脂を含んでもよい。このようなものとしては、特に限定されるものではないが、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等の塗膜形成性樹脂を利用することができる。

【 0 0 7 0 】

また、上記その他の塗膜形成性樹脂は、数平均分子量が 3 0 0 0 ～ 5 0 0 0 0 であることが好ましく、6 0 0 0 ～ 3 0 0 0 0 であることがさらに好ましい。上記数平均分子量が 3 0 0 0 未満である場合、塗装作業性および硬化性が充分でなく、また、5 0 0 0 0 を超える場合、塗装時の不揮発分が低くなりすぎ、逆に塗装作業性が低下する恐れがある。

【 0 0 7 1 】

上記その他の塗膜形成性樹脂は酸基を有していることが好ましく、樹脂固形分酸価が 1 0 ～ 1 0 0 であることが好ましく、2 0 ～ 8 0 であることがさらに好ましい。上記酸価が 1 0 未満である場合、樹脂の水分散性が低下し、1 0 0 を超える場合、得られる複層塗膜の耐水性が低下する恐れがある。また、上記その他の塗膜形成性樹脂は水酸基を有していることが好ましく、水酸基価が 2 0 ～ 1 8 0 であることが好ましく、3 0 ～ 1 6 0 であることがさらに好ましい。上記水酸基価が 2 0 未満である場合、得られる複層塗膜の硬化性が低下し、1 8 0 を超える場合、得られる複層塗膜の耐水性が低下する恐れがある。

【 0 0 7 2 】

上記水性ベース塗料に上記その他の塗膜形成性樹脂が含まれる場合、その含有量は、塗料樹脂固形分中において 9 5 ～ 5 重量%であることが好ましく、9 0 ～ 1 5 重量%であることがより好ましく、8 0 ～ 3 0 重量%であることがさらに好ま

しい。

【 0 0 7 3 】

また、本発明の複層塗膜形成方法に用いる水性ベース塗料には、硬化剤を含むことができる。上記硬化剤としては、塗料一般に用いられているものを挙げることができ、具体的には、アミノ樹脂、ブロックイソシアネート、エポキシ化合物、アジリジン化合物、カルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物、金属イオン等を挙げることができるが、得られる複層塗膜の諸性能、コストの点からアミノ樹脂および／またはブロックイソシアネートが好ましい。

【 0 0 7 4 】

上記硬化剤としてのアミノ樹脂は、特に限定されるものではなく、水溶性メラミン樹脂あるいは非水溶性メラミン樹脂を用いることができる。更に、メラミン樹脂のなかでも水トレランス値が 3. 0 以上のものを用いることが、水性ベースコート塗料の安定性上好ましい。なお、上記水トレランス値は、先のポリエーテルポリオールで述べた方法と同様にして測定することができる。

【 0 0 7 5 】

また、上記ブロックイソシアネートとしては、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のポリイソシアネートに活性水素を有するブロック剤を付加させることによって得ることができるものであり、加熱によりブロック剤が解離してイソシアネート基が発生し、上記樹脂成分中の官能基と反応し硬化するものを挙げることができる。

【 0 0 7 6 】

上記水性ベース塗料にこれらの硬化剤が含まれる場合、その含有量は塗料樹脂固形分 1 0 0 重量部に対して、硬化性の観点から、2 0 ～ 1 0 0 重量部であることが好ましい。

【 0 0 7 7 】

本発明の複層塗膜形成方法において用いられる水性ベース塗料中には、上記成分の他に塗料に通常添加される添加剤、例えば、表面調整剤、増粘剤、酸化防止剤、紫外線防止剤、消泡剤等を配合してもよい。これらの含有量は当業者の公知の

範囲である。

【0078】

本発明の複層塗膜形成方法において用いられる水性ベース塗料の製造方法は、特に限定されず、顔料等の配合物をニーダーやロール等を用いて混練、サンドグラインドミルやディスパー等を用いて分散する等の当業者に周知の全ての方法を用いることができる。

【0079】

クリアー塗料

上記クリアー塗料は、特に限定されず、塗膜形成性樹脂及び硬化剤等を含むクリアー塗料を利用できる。更に下地の意匠性を妨げない程度で有れば着色成分を含むこともできる。このクリアー塗料の形態としては、溶剤型、水性型および粉体型のものを挙げることができる。

【0080】

上記溶剤型クリアー塗料の好ましい例としては、透明性あるいは耐酸エッチング性等の点から、アクリル樹脂および／またはポリエステル樹脂と、アミノ樹脂および／またはイソシアネートとの組み合わせ、あるいはカルボン酸／エポキシ硬化系を有するアクリル樹脂および／またはポリエステル樹脂等が挙げられる。

【0081】

また、上記水性型クリアー塗料の例としては、上記溶剤型クリアー塗料の例として挙げたものに含有される塗膜形成性樹脂を、塩基で中和して水性化した樹脂を含むものが挙げることができる。この中和は重合の前または後に、ジメチルエタノールアミン及びトリエチルアミンのような3級アミンを添加することにより行うことができる。

【0082】

一方、粉体型クリアー塗料としては、熱可塑性および熱硬化性粉体塗料のような通常の粉体塗料を用い得ることができる。良好な物性の塗膜が得られるため、熱硬化性粉体塗料が好ましい。熱硬化性粉体塗料の具体的なものとしては、エポキシ系、アクリル系およびポリエステル系の粉体クリアー塗料等が挙げられるが、耐候性が良好なアクリル系粉体クリアー塗料が特に好ましい。

【 0 0 8 3 】

さらに、上記クリアー塗料には、塗装作業性を確保するために、粘性制御剤を添加されていることが好ましい。粘性制御剤は、一般にチクソトロピー性を示すものを使用できる。このようなものとして、例えば、上述の水性ベース塗料についての記載で挙げたものを使用することができる。また必要により、硬化触媒、表面調整剤等を含むことができる。

【 0 0 8 4 】

被塗装物

本発明の複層塗膜形成方法は、種々の基材、例えば金属成型品、プラスチック成型品、発泡体等に用いることができるが、カチオン電着塗装可能な金属成型品に対して適用することが好ましい。

【 0 0 8 5 】

上記金属成型品としては、例えば、鉄、銅、アルミニウム、スズ、亜鉛等およびこれらの金属を含む合金による板、成型物を挙げることができ、具体的には、乗用車、トラック、オートバイ、バス等の自動車車体及び部品を挙げることができる。これらの金属は予めリン酸塩、クロム酸塩等で化成処理されていることが好ましい。

【 0 0 8 6 】

上記化成処理された金属成型品上に電着塗膜が形成されていてもよい。このような電着塗料としては、カチオン型およびアニオン型を使用できるが、防食性の観点から、カチオン型電着塗料組成物であることが好ましい。

【 0 0 8 7 】

上記プラスチック成型品としては、ポリプロピレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂等による板、成型物等を挙げることができ、具体的には、スポイラー、バンパー、ミラーカバー、グリル、ドアノブ等の自動車部品等を挙げることができる。さらに、これらのプラスチック成型品は、トリクロロエタンで蒸気洗浄または中性洗剤で洗浄されたものが好ましい。また、さらに静電塗装を可能にするためのプライマー塗装が施されていてもよい。

【0088】

上記基材上にはさらに必要に応じて、中塗り塗膜が形成されていてもよい。中塗り塗膜の形成には中塗り塗料が用いられる。この中塗り塗料には、塗膜形成性樹脂、硬化剤、有機系や無機系の各種着色成分および体質顔料等が含有される。

【0089】

上記塗膜形成性樹脂および硬化剤は、特に限定されるものではなく、具体的には、先の水性ベース塗料のところで挙げた塗膜形成性樹脂および硬化剤を挙げることができ、組み合わせて用いられるものである。得られる中塗り塗膜の諸性能およびコストの観点から、アクリル樹脂および／またはポリエステル樹脂と、アミノ樹脂および／またはイソシアネートとを組み合わせて用いられる。

【0090】

上記中塗り塗料に含まれる着色成分としては、先の水性ベース塗料で述べたものを挙げることができる。一般的には、カーボンブラックと二酸化チタンとを主としたグレー系中塗り塗料や上塗りとの色相を合わせたセットグレーや各種の着色成分を組み合わせた、いわゆるカラー中塗り塗料を用いることが好ましい。さらに、アルミニウム粉、マイカ粉等の扁平顔料を添加してもよい。

【0091】

これらの中塗り塗料中には、上記成分の他に塗料に通常添加される添加剤、例えば、表面調整剤、酸化防止剤、消泡剤等を配合してもよい。

【0092】

複層塗膜形成方法

本発明の複層塗膜形成方法では、必要により電着塗膜及び中塗り塗膜を形成した被塗装物上に、先の水性ベース塗料を塗装し、さらにその上に先のクリアー塗料を塗装した後、加熱硬化することによって複層塗膜を形成するものである。

【0093】

本発明の複層塗膜形成方法において、被塗装物上に水性ベース塗料を塗装して形成されるベース塗膜は、被塗装物に美観、意匠性を付与するものである。

ここで、水性ベース塗料の25℃における塗装粘度が、単一円筒型回転式粘度計による6rpmにおいて、500～5000mPa・sであることが好ましい。

上記塗装粘度が $500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 未満である場合、高温条件下での塗装時にタレが発生する恐れがあり、また、 $5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ を超える場合、低温条件下での塗装時に得られる塗膜の平滑性が低下する恐れがある。このような単一円筒型回転式粘度計としては、例えば、東京計器社製形式 BM 等の B 型粘度計と呼ばれる測定機器を挙げることができる。

【0094】

自動車車体に対して、先の水性ベース塗料を塗装する方法としては、外観向上の観点から、エアー静電スプレー塗装による多ステージ塗装、好ましくは 2 ステージで塗装するか、あるいは、エアー静電スプレー塗装と、メタリックペルと言われる回転霧化式の静電塗装機とを組み合わせた塗装方法を挙げることができる。

【0095】

本発明の複層塗膜形成方法における水性ベース塗料による塗装時の塗膜の膜厚は、所望の用途により変化するが、一般的には乾燥膜厚で $10 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましい。上記乾燥膜厚が $10 \mu\text{m}$ 未満である場合、下地を隠蔽することができず膜切れが発生し、 $30 \mu\text{m}$ を超える場合、鮮映性が低下したり、塗装時にムラあるいはタレ等の不具合が起こる恐れがある。

【0096】

本発明の複層塗膜形成方法では、この水性ベース塗料を塗装して得られるベース塗膜を焼き付けた後、その上にクリアー塗料を塗装してもよいが、未硬化のベース塗膜の上にさらにクリアー塗料を塗装し、クリアー塗膜を形成することによって、ベース塗膜の焼き付け乾燥工程を省略することができ、経済性及び環境面からも好ましい。なお、良好な仕上がり塗膜を得るために、クリアー塗料を塗装する前に、未硬化のベース塗膜を $40 \sim 100^\circ\text{C}$ で $2 \sim 10$ 分間加熱しておくことが望ましい。

【0097】

本発明の複層塗膜形成方法において、上記ベース塗膜を形成した後に塗装されるクリアー塗膜は、上記ベース塗膜に起因する凹凸、チカチカ等を平滑にし、保護し、さらに美観を与えるものである。上記ベース塗膜に対して、先のクリアー塗料を塗装する方法としては、具体的には、マイクロマイクロペル、マイクロペル

と呼ばれる回転霧化式の静電塗装機による塗装方法を挙げることができる。

【0098】

上記クリアー塗料を塗装することによって形成されるクリアー塗膜の乾燥膜厚は、一般に10～80 μ m程度が好ましく、20～60 μ m程度であることがより好ましい。上記乾燥膜厚が10 μ m未満である場合、下地の凹凸を隠蔽することができず、80 μ mを超えると塗装時にワキあるいはタレ等の不具合が起こる恐れがある。

【0099】

このようにして形成されたクリアー塗膜は、先に述べたように未硬化のベース塗膜とともに焼き付ける、いわゆる2コート1バークによって塗膜形成を行うことが好ましい。上記焼き付け温度は、架橋密度および得られる複層塗膜の物性の観点から、80～180℃に設定されていることが好ましく、120～160℃に設定されていることがさらに好ましい。焼き付け時間は焼き付け温度に応じて任意に設定することができるが、焼き付け温度120℃～160℃で焼き付け時間10～30分であることが適当である。

【0100】

本発明の複層塗膜形成方法によって形成される複層塗膜の膜厚は、一般的には30～300 μ mであり、50～250 μ mであることが好ましい。上記膜厚が30 μ m未満である場合、膜自体の強度が低下し、300 μ mを超える場合、冷熱サイクル等の膜物性が低下する恐れがある。

【0101】

【実施例】

以下、具体的な実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により限定されるものではない。尚、以下に於いて「部」とあるのは「重量部」を意味する。

製造例1 水分散型樹脂A-1の製造

イオン交換水194.1部を仕込んだ反応容器に、アデカリアソープNE-20（旭電化社製 α -[1-[(アリルオキシ)メチル]-2-(ノニルフェノキシ)エチル]- ω -ヒドロキシオキシエチレン、固形分80重量%水溶液)0.2

部と、アクアロンHS-10（第一工業製薬社製ポリオキシエチレンアルキルプロペニルフェニルエーテル硫酸エステル）0.2部とを加え、窒素気流中で混合攪拌しながら80℃に昇温した。次いで、第1段目の α , β -エチレン性不飽和モノマー混合物として、アクリル酸メチル18.5部、アクリル酸エチル31.7部、アクリル酸2-ヒドロキシエチル5.8部、スチレン10.0部、アクリルアミド4.0部、アデカリアソープNE-20を0.3部、アクアロンHS-10を0.2部、およびイオン交換水70部からなるモノマー混合物と、過硫酸アンモニウム0.2部、およびイオン交換水7部からなる開始剤溶液とを2時間にわたり並行して反応容器に滴下した。滴下終了後、1時間同温度で熟成を行った。

【0102】

さらに、80℃で第2段目の α , β -エチレン性不飽和モノマー混合物として、アクリル酸エチル24.5部、アクリル酸2-ヒドロキシエチル2.5部、メタクリル酸3.1部、アクアロンHS-10を0.3部、およびイオン交換水30部からなるモノマー混合物と、過硫酸アンモニウム0.1部、およびイオン交換水3部からなる開始剤溶液とを0.5時間にわたり並行して反応容器に滴下した。滴下終了後、2時間同温度で熟成を行った。

【0103】

次いで、40℃まで冷却し、400メッシュフィルターで濾過した。さらに10重量%ジメチルアミノエタノール水溶液を加えpH7に調整し、平均粒子径110nm、不揮発性分24%、固形分酸価20、水酸基価40、Tg0℃の水分散型樹脂A-1を得た。

製造例2 水分散型樹脂A-2の製造

反応容器にイオン交換水126.5部を加え、窒素気流中で混合攪拌しながら80℃に昇温した。次いで、第1段目の α , β -エチレン性不飽和モノマー混合物として、アクリル酸メチル47.7部、アクリル酸エチル21.7部、アクリル酸2-ヒドロキシエチル6.6部、アクリルアミド4.0部、アデカリアソープNE-20を0.5部、アクアロンHS-10を0.5部、およびイオン交換水80部からなるモノマー混合物と、過硫酸アンモニウム0.2部、およびイオン

交換水 10 部からなる開始剤溶液とを 2 時間にわたり並行して反応容器に滴下した。滴下終了後、1 時間同温度で熟成を行った。

【0104】

さらに、80℃で第 2 段目の α , β -エチレン性不飽和モノマー混合物として、アクリル酸エチル 15.3 部、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル 1.7 部、メタクリル酸 3.1 部、アクアロン HS-10 を 0.2 部、及びイオン交換水 10 部からなるモノマー混合物と、過硫酸アンモニウム 0.1 部、およびイオン交換水 10 部からなる開始剤溶液とを 0.5 時間にわたり並行して反応容器に滴下した。滴下終了後、2 時間同温度で熟成を行った。

【0105】

次いで、40℃まで冷却し、400 メッシュフィルターで濾過した。さらに 10 重量%ジメチルアミノエタノール水溶液を加え pH 7 に調整し、平均粒子径 150 nm、不揮発性分 29%、固形分酸価 20、水酸基価 40 の水分散型樹脂 A-2 を得た。

製造例 3 水溶性樹脂 B-1 の製造

反応容器にジプロピレングリコールメチルエーテル 23.9 部およびプロピレングリコールメチルエーテル 16.1 部を加え、窒素気流中で混合攪拌しながら 120℃に昇温した。次いで、アクリル酸エチル 54.5 部、メタクリル酸メチル 12.5 部、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル 14.7 部、スチレン 10.0 部、メタクリル酸 8.5 部の混合溶液とジプロピレングリコールメチルエーテル 10.0 部、 t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 2.0 部からなる開始剤溶液とを 3 時間にわたり並行して反応容器に滴下した。滴下終了後、0.5 時間同温度で熟成を行った。

【0106】

さらに、ジプロピレングリコールメチルエーテル 5.0 部および t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.3 部からなる開始剤溶液を 0.5 時間にわたり反応容器に滴下した。滴下終了後、1 時間同温度で熟成を行った。

【0107】

次いで、脱溶剤装置により、減圧下 (70 Torr) 110℃で溶剤を 16.1

部留去した後、イオン交換水187.2部及びジメチルアミノエタノール8.8部を加えて、不揮発分は31%、固形分酸価56、数平均分子量27000、水酸基価70、粘度は15000 mPa・s（測定機器；東機産業社製R型シリーズ500、円錐型回転式粘度計、測定条件；1.34度コーン、1rpm/25℃）の水溶性樹脂B-1を得た。

【0108】

製造例4 リン酸基含有アクリル樹脂の製造

反応容器にメトキシプロパノール23部を加え、窒素気流中で混合攪拌しながら120℃に昇温した。次いで、メトキシプロパノール7部に、ホスマーPP（ユニケミカル社製アシッドホスホオキシヘキサ（オキシプロピレン）モノメタクリレート）15部を溶解した溶液22部とアクリル酸2-エチルヘキシル12.3部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル7.0部、メタクリル酸ラウリル7.5部、スチレン4.4部、メタクリル酸3.8部の混合溶液とメトキシプロパノール4.5部、アゾビスイソブチロニトリル0.9部からなる開始剤溶液とを3時間にわたり並行して反応容器に滴下した。滴下終了後、0.5時間同温度で熟成を行った。

【0109】

さらにメトキシプロパノール0.5部、アゾビスイソブチロニトリル0.5部からなる開始剤溶液を0.5時間にわたり反応容器に滴下した。滴下終了後、1.5時間同温度で熟成を行った後、メトキシプロパノール13.7部を加え、不揮発分は50%、固形分酸価61、水酸基価60、数平均分子量5000のリン酸基含有アクリル樹脂を得た。

【0110】

製造例5 光輝顔料ペーストC-1の製造

2-エチルヘキシルグリコール30部にアルペーストMH8801（旭化成社製アルミニウム顔料ペースト）21部を溶解し、次に卓上ディスパーで攪拌しながら、プライムポールPX-1000（三洋化成社製2官能ポリエーテルポリオール）10部、上記リン酸基含有アクリル樹脂5部、ラウリルアシッドフオスフェート0.3部を徐々に添加し、アルミニウム顔料を含有した顔料ペーストC-1

を得た。

【0111】

製造例 6 光輝顔料ペースト C-2 の製造

2-エチルヘキシルグリコール 30 部にアルペースト MH8801 (旭化成社製アルミニウム顔料ペースト) 4.6 部を溶解し、次に卓上ディスペーで攪拌しながら、プライムポール PX-1000 を 10 部、サイメル 204 (三井サイテック社製イミノ基型メラミン樹脂) を 38.0 部。上記リン酸基含有アクリル樹脂 4.0 部、ラウリルアシッドフォスフェート 0.3 部を徐々に添加し、アルミニウム顔料を含有した顔料ペースト C-2 を得た。

【0112】

製造例 7 光輝顔料ペースト C-3 の製造

メトキシプロパノールとイオン交換水とを 1:1 で混合した溶液 14 部にイリオジン NP ラセット WII (メルク社製) 3.1 部、イリオジン 502 WII (メルク社製) 3.8 部を溶解し、マイカ顔料を含有した顔料ペースト C-3 を得た。

製造例 8 着色顔料ペースト D-1 の製造

水溶性樹脂 B-1 を 67.0 部、イオン交換水 23.2 部、シンカシャマゼンタ BRT-343D (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製) 9.8 部を、室温で 1 時間混合分散し、粒度 5 μ m 以下の着色顔料ペースト D-1 を得た。

【0113】

製造例 9 着色顔料ペースト D-2 の製造

水溶性樹脂 B-1 を 64.3 部、イオン交換水 26.3 部、ペリンドマルーン R-6436 (バイエル社製) 9.4 部としたこと以外は製造例 8 と同様にして、粒度 5 μ m 以下の着色顔料ペースト D-2 を得た。

【0114】

実施例 1

水分散型樹脂 A-1 を 250.0 部、水溶性樹脂 B-1 を 32.3 部、光輝顔料ペースト C-1 を 66.3 部、サイメル 204 を 25.3 部、アデカノール SDX-1014 (旭電化社製ウレタン系化合物、有効成分 30 重量%) を 1.7 部

混合攪拌し、10重量%ジメチルアミノエタノール水溶液を加えてpH=8に調整し、均一分散して、水性ベース塗料を得た。この塗料をイオン交換水を用いて45秒（No. 4フォードカップを使用し、20℃で測定）に希釈にした。この水性ベース塗料1の塗装粘度を、単一円筒型回転式粘度計（東京計器社製形式BM）にて6rpm、25℃の条件で測定したところ、1100mPa・sであった。

【0115】

リン酸亜鉛処理した300×400×0.8mmのダル鋼板に、パワートップU-50（日本ペイント社製カチオン電着塗料）を、乾燥膜厚が20μmとなるように電着塗装し、160℃で30分間焼き付けた塗板に、25秒（No. 4フォードカップを使用し、20℃で測定）に、予め希釈されたオルガP-2（日本ペイント社製メラミン硬化型ポリエステル樹脂系グレー中塗り塗料）を、乾燥膜厚35μmとなるようにエアスプレーで2ステージ塗装し、140℃で30分間焼き付けた後冷却して、電着基板を得た。

【0116】

先の水性ベース塗料1を、室温25℃、湿度85%の条件下で、乾燥膜厚15μmとなるようにメタリックベルCOPES-IV型（ABBインダストリー社製水系塗料塗装用回転霧化式静電塗装機）で2ステージ塗装した。2回の塗布の間に、1.5分間のインターバルセッティングを行った。2回目の塗布後、5分間のインターバルをとって、セッティングを行った。その後、80℃で3分間のプレヒートを行った。

【0117】

プレヒート後、塗装板を室温まで放冷し、クリアー塗料としてオルガTO-563クリアー（日本ペイント社製メラミン硬化型アクリル樹脂系クリアー塗料）を、乾燥膜厚40μmとなるようにマイクロマイクロベル（ABBランズバーク社製回転霧化式静電塗装機）にて1ステージ塗装し、7分間セッティングした。さらに、得られた塗装板を熱風乾燥炉にて140℃で30分間焼き付けして、基板上に複層塗膜を得た。

【0118】

実施例 2

アデカノールSDX-1014を3.3部混合すること以外は、実施例1と同様にして、水性ベース塗料2を得た。得られた水性ベース塗料2の塗装粘度を実施例1と同様にして測定したところ、1200 mPa・sであった。さらに、実施例1と同様にして、基板に水性ベース塗料2およびクリアー塗料を塗装し、焼き付けして基板上に複層塗膜を得た。

実施例 3

アデカノールSDX-1014の代わりにアデカノールUH-750（旭電化社製ウレタン系化合物、有効成分30重量%）を3.3部添加したこと以外は、実施例1と同様にして、水性ベース塗料3を得た。得られた水性ベース塗料3の塗装粘度を実施例1と同様にして測定したところ、1100 mPa・sであった。さらに、実施例1と同様にして、基板に水性ベース塗料3およびクリアー塗料を塗装し、焼き付けして基板上に複層塗膜を得た。

【0119】

実施例 4

水分散樹脂A-1の代わりに水分散樹脂A-2を206.9部、アデカノールSDX-1014を3.3部混合したこと以外は、実施例1と同様にして、水性ベース塗料4を得た。得られた水性ベース塗料4の塗装粘度を実施例1と同様にして測定したところ、2500 mPa・sであった。さらに、実施例1と同様にして、基板に水性ベース塗料4およびクリアー塗料を塗装し、焼き付けして基板上に複層塗膜を得た。

【0120】

実施例 5

水分散型樹脂A-1を108.3部、光輝顔料ペーストC-2を86.9部、光輝顔料ペーストC-3を20.9部、着色顔料ペーストD-1を81.9部、着色顔料ペーストD-2を85.3部、アデカノールSDX-1014を1.5部混合攪拌し、10重量%ジメチルアミノエタノール水溶液を加えpH=8に調整して、均一分散し、イオン交換水を用いて実施例1と同様に希釈して水性ベース塗料5を得た。得られた水性ベース塗料5の塗装粘度を実施例1と同様にして

測定したところ、2300 mPa・sであった。さらに、実施例1と同様にして、基板に水性ベース塗料5およびクリアー塗料を塗装し、焼き付けして基板上に複層塗膜を得た。

【0121】

比較例1

アデカノールSDX-1014を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にして、水性ベース塗料6を得た。得られた水性ベース塗料6の塗装粘度を実施例1と同様にして測定したところ、950 mPa・sであった。さらに、実施例1と同様にして、基板に水性ベース塗料6およびクリアー塗料を塗装し、焼き付けして基板上に複層塗膜を得た。

比較例2

アデカノールSDX-1014の代わりにアデカノールUH-420（分子末端の疎水性が強い旭電化社製ウレタン系化合物有効成分30重量%）を3.3部添加したこと以外は、実施例1と同様にして、水性ベース塗料7を得た。得られた水性ベース塗料7の塗装粘度を実施例1と同様にして測定したところ、1000 mPa・sであった。さらに、実施例1と同様にして、基板に水性ベース塗料7およびクリアー塗料を塗装し、焼き付けして基板上に複層塗膜を得た。

【0122】

比較例3

アデカノールSDX-1014を70.0部添加したこと以外は、実施例1と同様にして、水性ベース塗料8を得た。得られた水性ベース塗料8の塗装粘度を実施例1と同様にして測定したところ、2450 mPa・sであった。さらに、実施例1と同様にして、基板に水性ベース塗料8およびクリアー塗料を塗装し、焼き付けして基板上に複層塗膜を得た。

比較例4

アデカノールSDX-1014を添加しなかったこと以外は、実施例5と同様にして、水性ベース塗料9を得た。得られた水性ベース塗料9の塗装粘度を実施例1と同様にして測定したところ、2100 mPa・sであった。さらに、実施例1と同様にして、基板に水性ベース塗料9およびクリアー塗料を塗装し、焼き付

けして基板上に複層塗膜を得た。

【 0 1 2 3 】

評価試験

実施例 1 ～ 5 および比較例 1 ～ 4 で得られた複層塗膜について、以下の評価試験を行った。評価結果は表 1 に示した。

<フリップフロップ性>

実施例 1 ～ 4 および比較例 1 ～ 3 で得られた複層塗膜について、I V メーター（関西ペイント社製）を用いて I V 値を測定し、塗膜のフリップフロップ性を評価した。200 以上を合格とした。

<表面状態>

実施例 1 ～ 5 および比較例 1 ～ 4 で得られた複層塗膜について、塗膜の表面状態を、目視にて評価した。得られた結果を表 1 に示した。なお、評価基準は以下の通りとした。

◎：平滑である

○：若干大きなラウンドがあるが良好である

△：大きなラウンドがある

×：大きなラウンドがあり、かつ、細かいラウンドが若干ある

××：大きなラウンドがあり、かつ、小さなラウンドがある

【 0 1 2 4 】

【表 1】

		実施例					比較例			
		1	2	3	4	5	1	2	3	5
評価結果	塗装粘度 (mPa·s)	1100	1200	1100	2500	2300	950	1000	2450	2100
	フリップフロップ性 (IV 値)	220	215	210	218	—	190	180	160	—
	表面状態	◎	◎	○	◎	○	×	×	△	×

【 0 1 2 5 】

表 1 からわかるように、特定のエマルジョン樹脂および特定の構造を有するウレタン系化合物を含有する水性ベース塗料と、クリアー塗料とから形成される複層塗膜は、なじみや層の反転の発生が制御され、目視外観に優れ、かつ平滑性が高い。また、水性ベース塗料が着色成分として光輝材を含んでいる場合、高いフリップフロップ性を有する複層塗膜を得ることができる。

【 0 1 2 6 】

【発明の効果】

本発明の複層塗膜形成方法は、特定のエマルジョン樹脂および特定の構造を有するウレタン系化合物を含有する水性ベース塗料を用いているため、ベース塗膜およびクリアー塗膜を順次形成した場合、なじみや層の反転の発生が制御された、高い目視外観および平滑性を有する複層塗膜を得ることができた。また、水性ベース塗料に着色成分として光輝材が含まれている場合、高いフリップフロップ性を有する複層塗膜を得ることができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 平滑性や目視外観が良好であり、特に、水性ベース塗料が着色成分として光輝材を含んでいる場合、フリップフロップ性が高くなる複層塗膜形成方法を提供する。

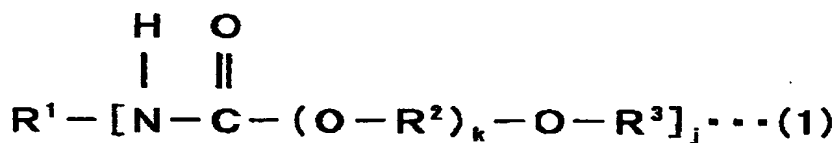
【解決手段】 (a) 1分子中に有する1級水酸基が平均0.02個以上であり、数平均分子量300～3000であり、水トレランス値が2.0以上であるポリエーテルポリオールと、

(b) エステル部の炭素数が1または2の(メタ)アクリル酸エステルを65重量%以上含んでいる、酸価3～50の α , β -エチレン性不飽和モノマー混合物を乳化重合して得られるエマルション樹脂と、

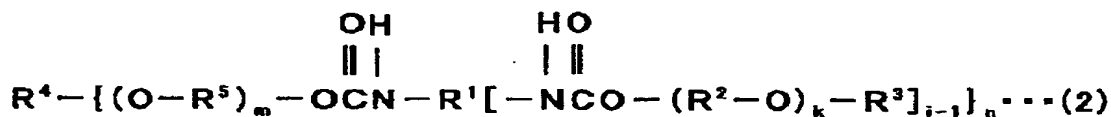
(c) 着色成分、および、

(d) 一般式(1)または(2)

【化1】



【化2】



で表されるウレタン系化合物を含有し、前記ウレタン系化合物の含有量は、前記水性ベース塗料中の樹脂固形分に対して、固形分で0.01～20重量%である水性ベース塗料を塗装し、その上にクリアー塗料を塗装した後、加熱硬化することとを特徴とする複層塗膜形成方法。

特 2 0 0 0 - 2 6 5 2 0 9

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 2 6 5 2 0 9	
受付番号	5 0 0 0 1 1 1 7 2 4 8	
書類名	特許願	
担当官	第六担当上席	0 0 9 5
作成日	平成 1 2 年 9 月 5 日	

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成12年 9月 1日
-------	-------------

次頁無

特2000-265209

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000230054]

1. 変更年月日 1990年 8月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

氏 名 日本ペイント株式会社